

(19)THE KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE (KR)
(12) Korean Patent Laid-Open Publication (A)

(51) Int. CL.

H01J 9 /20

(11) Korean Patent Publication No.: **10-1998-020319**

(43) Korean Patent Laid-Open date: **June 25, 1998**

(21) Application No.: **10-1996-038753**

(22) Filing Date: **September 6, 1996**

(71) Applicant: **Samsung Display Devices Co., Ltd.**

(72) Inventor(s): **Chang-Wook KIM; Ik-Chul LIM; Seung-Jun YU; Ki-Wook KANG**

(54) Title: **PHOTOSENSITIVE RESIN COMPONENT AND PATTERN FORMING METHOD THEREOF**

ABSTRACT

The present invention relates to a photosensitive resin component including a photopolymer, a photo resist, a silane coupling agent, and a surface active agent, and a method thereof. The photosensitive resin component further includes an amine compound of 0.1-20% based on the photopolymer. A black matrix pattern formed by using the photosensitive resin component is considerably firm.

(19) 대한민국특허청 (KR)
(12) 공개특허공보 (A)

(51) Int. Cl.

H01J 9 /20

(11) 공개번호

특1998-020319

(43) 공개일자

1998년06월25일

(21) 출원번호

특1996-038753

(22) 출원일자

1996년09월06일

(71) 출원인

삼성전관 주식회사 손욱

(72) 발명자

경기도 수원시 팔달구 신동 575번지
김창욱

경기도 수원시 팔달구 매탄동 삼성3차아파트 5동 201호

임익철

경기도 수원시 팔달구 매탄동 삼성2차아파트 6동 602호

유승준

경기도 안양시 만안구 석수1동 백조아파트 104동 403호

강기욱

(74) 대리인

경기도 성남시 분당구 서현동 시범현대아파트 408동 105호
이영필, 권석흠, 윤창일

심사청구 : 없음

(54) 감광성수지 조성물 및 이를 이용한 패턴의 형성방법

요약

본 발명은 광경화성 고분자, 감광제, 실란커플링제, 계면활성제 및 순수를 포함하는 감광성 수지 조성물에 있어서, 상기 광경화성 고분자를 기준으로 하여 0.1 내지 20중량%의 아민 화합물이 더 포함되는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물 및 이를 이용한 패턴의 형성방법을 제공한다. 본 발명의 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성된 블랙 매트릭스 패턴은 매우 견고하다. 그리고 본 발명의 감광성 수지 조성물은 안정성이 매우 우수하여 대량으로 조합해 놓은 상태에서 사용할 수 있으므로 제품의 대량생산이 가능하다.

명세서

[발명의명칭]

감광성 수지 조성물 및 이를 이용한 패턴의 형성방법

[발명의상세한설명]

[발명의목적]

[발명이속하는기술분야및그분야의종래기술]

본 발명은 감광성 수지 조성물 및 이를 이용한 패턴의 형성방법에 관한 것으로서, 상세하기로는 안정성이 매우 우수하여 대량으로 조합하여 사용하여도 열화되지 않는 감광성 수지 조성물 및 이를 이용한 패턴의 형성방법에 관한 것이다.

일반적으로 칼라 음극선관 스크린막에는 녹색, 청색 및 적색 발광 형광체 패턴이 도트 또는 스트라이프의 형태로 규칙적으로 배열되어 있다. 또한 각 형광체 패턴사이에는 스크린막의 콘트라스트와 색순도를 향상시키기 위한 블랙 매트릭스가 형성되어 있다. 이러한 블랙 매트릭스를 형성하기 위해서는 형광체 패턴을 형성하는 경우와 마찬가지로 리소그래피공정을 이용하는 것이 통상적이다.

리소그래피공정은 포토레지스트를 도포, 노광 및 현상하는 공정을 포함한다. 여기에서 포토레지스트는 네거티브형과 포지티브형으로 구분할 수 있는데, 감도, 패턴 형태, 해상도, 기판과의 밀착성 등을 고려하여 선택적으로 이용된다. 리소그래피공정을 이용하여 블랙 매트릭스 패턴을 형성하는 방법을 살펴보면 다음과 같다.

먼저, 음극선관의 패널 내면에 네거티브형 포토레지스트 조성물을 도포한 다음, 건조한다. 그리고 나서 노광한 후 현상하면, 후에 형광체 패턴이 형성될 노광부에 수지 패턴이 형성된다. 이러한 수지 패턴이 형성된 면의 상부에 흑연액을 도포하고 황산과 같은 식각액을 이용하여 포토레지스트 패턴 및 그 상부에 형성된 흑연을 식각, 제거함으로써 블랙 매트릭스 패턴이 완성된다.

상기 네거티브형 감광성 수지 조성물에는 광경화성 고분자, 감광제, 계면활성제 등이 포함된다. 광경화성 고분자로는 폴리(아크릴아미드-코-디아세톤아크릴아미드) {poly(acrylamide-co-diacetoneacrylamide), PAD}, 폴리비닐피롤리딘 (polyvinylpyrrolid one, PVP) 등이 사용된다. 상기 고분자중 PAD는 PVP보다 감도가 우수한 편이어서 블랙 매트릭스 형성 시 보다 많이 이용되고 있다. 그러나 PAD는 안정성이 충분치 않아서 소정 시간이 경과되면 침전이 형성되어 사용이 불가능하게 된다. 즉, 제품의 대량생산을 위하여 조성물을 대량으로 조합해 놓은 상태에서 사용하는 것이 불가능하다.

[발명이이루고자하는기술적과제]

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, 상기 문제점을 해결하여 감도가 우수하면서 안정성이 매우 우수한 감광성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 기술적 과제는, 상기 감광성 수지 조성물을 이용한 패턴의 형성방법을 제공하는 것이다.

[발명의구성및작용]

본 발명의 첫번째 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는 광경화성 고분자, 감광제, 실란커플링제, 계면활성제 및 순수를 포함하는 감광성수지 조성물에 있어서, 상기 광경화성 고분자를 기준으로 하여 0.1 내지 20중량%의 아민 화합물이 더 포함되는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물을 제공한다.

본 발명의 두번째 과제는 광경화성 고분자, 상기 광경화성 고분자를 기준으로하여 3 내지 15중량%의 감광제, 0.1 내지 20 중량%의 아민 화합물, 2 내지 10중량%의 계면활성제, 1 내지 10중량%의 실란커플링제 및 그 나머지 함량의 순수를 포함하는 감광성 수지 조성물을 기판의 상부에 도포하고 나서 건조하는 단계; 상기 결과물의 소정 부위를 노광한 다음, 현상하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴의 형성방법에 의하여 달성된다.

상기 아민 화합물으로는 메틸아민, 에틸아민, 이소부틸아민, 사이클로헥실아민 등의 일차아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 에틸메틸아민 등의 이차아민 및 트리에틸아민, 에틸메틸프로필아민 등의 삼차아민 화합물이 사용된다. 이러한 아민 화합물의 함량은 전술한 바와 같이 상기 광경화성 고분자를 기준으로 하여 0.1 내지 20중량%, 바람직하기로는 5 내지 10중량% 이 바람직하다. 이 때 아민 화합물의 함량이 0.1중량% 미만이면 감광성 수지 조성물내의 고분자를 안정화시키는 효과가 미비하고, 20중량%를 초과하면 감광성 수지 조성물의 pH가 염기성으로 변화됨으로써 여러가지 문제점이 발생된다.

상기 감광제는 4,4'-디아지도-2,2'-스틸벤설포네이트 소듐염(4,4'-diazido-2,2'- stilbenedisulfonate: DAS), 4,4'-디아

조-2,2'-디벤잘아세톤 디설포네이트 디소듐염 (4,4'-diazido-2,2'-dibenzalacetone disulfonate disodium salt: DAB), 2,5-비스(4-아지도-2-설포벤질리덴)사이클로펜타논 디소듐염 (2,5-bis(4-azido-2-sulfobenzylidene)cyclopentanone disodium salt: DAP) 및 4,4'-디아지도-2,2'-디신나밀리덴아세톤 술포산염 (4,4'-dicinnamylideneacetone sulfonate salt: DACA)으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

계면활성제는 감광성 수지 박막층의 포그 현상을 방지하고 감도를 향상시키는 역할을 하며, 폴리옥시에틸라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페놀 에테르 및 폴리옥시에틸렌 솔비탄 지방산 에스테르 등이 사용된다.

본 발명의 감광성 수지 조성물에는 접착력 보강제가 더 포함될 수 있다. 여기에는 비닐-트리스(β -메톡시에톡시)실란, N- β -(아미노에틸)-아미노프로필메틸디메톡시실란, N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란 등이 포함된다.

하기, 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물을 이용하여 블랙 매트릭스 패턴을 형성시키는 방법을 설명하기로 한다.

먼저, 광경화성 고분자, 상기 광경화성 고분자를 기준으로 하여 3 내지 15중량%의 감광제, 0.1 내지 20중량%의 아민 화합물, 2 내지 10중량%의 계면활성제, 1 내지 10중량%의 실란커플링제 및 그 나머지 함량의 순수를 포함하는 감광성 수지 조성물을 도포하고 건조한다. 새도우마스크를 이용하여 소정 부위를 노광하고, 새도우마스크를 제거한 후, 물로 현상하면 감광성 수지 패턴이 형성된다.

상기 수지 패턴의 상부에 흑연을 도포, 건조한 다음, 감광성 수지 패턴과 그 상부에 형성된 흑연을 제거함으로써 블랙 매트릭스가 형성된다.

이하, 본 발명을 실시예를 들어 상세히 설명하기로 하되, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

하기와 같은 조성의 물질을 혼합한 다음, 약 2시간동안 교반하여 감광성수지 조성물을 준비하였다.

감광성수지 조성물

PAD(7% in H₂O) 385g

DAS 2.7g,

실란커플링제 (A1120) 2.7g

계면활성제 5.4g

메틸아민 1.4g

얻어진 감광성수지 조성물을 14 패넬에 스핀코팅한 다음, 건조하였다. 이어서 0.28D0T 마스크를 장착하고 초고압수은등을 이용하여 약 10초동안 노광하였다. 순수를 사용하여 현상하여 수지 패턴을 형성하였다.

그 후, 수지 패턴이 형성된 면에 흑연액을 스핀코팅하고 건조한 다음, 약 6%의 황산 수용액에 약 1분동안 담근 다음, 고압의 순수를 사용하여 현상하였다.

실시예 2

메틸아민대신 디에틸아민을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

실시예 3

메틸아민대신 트리에틸아민을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

실시예 4

아래와 같은 감광성수지 조성물을 사용하며, 노광을 약 19초동안 실시하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

감광성수지 조성물

PVP 270g

DAS 2.7g,

실란커플링제 (A1120) 2.7g

계면활성제 5.4g

메틸아민 1.4g

비교예 1-7

메틸아민대신 탄산칼륨 (K_2CO_3), 탄산수소나트륨 ($NaHCO_3$), 탄산칼륨 (K_2CO_3)과 탄산수소나트륨 ($NaHCO_3$)의 완충용액, 탄산나트륨 (Na_2CO_3), 황산나트륨 (Na_2SO_4), 탄산암모늄 ($(NH_4)_2CO_3$) 및 수소화보론나트륨 ($NaBH_4$)을 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

상기 실시예 1-3 및 비교예 1-7에 따라 얻어진 감광성 수지 조성물의 안정성을 비교분석하였다. 그 결과, 비교예 1-7의 경우에는 1 내지 2일정도 안정한 반면 실시예 1-3의 경우에는 2 내지 3주동안 안정하였다. 또한 상기 실시예 1-4에 따라 형성된 블랙 매트릭스 패턴 상태를 전자주사현미경 (SEM)을 이용하여 살펴보았다. 그 결과 약 $110\mu m$ 도트 크기의 견고한 블랙 매트릭스가 형성된다는 사실을 확인할 수 있었다.

한편, 광경화성 고분자로서 각각 PAD(실시예 1)와 PVP(실시예 4)를 사용한 경우, 실시예 1의 경우에서 사용된 감광성 수지 조성물의 감도가 보다 뛰어나기 때문에 실시예 4의 경우에는 노광시간이 19초인 반면 실시예 1의 경우에는 노광시간이 10초로 단축됨을 알 수 있다. 이렇게 노광시간이 단축되면 제품의 생산성이 향상된다.

[발명의효과]

본 발명의 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성된 블랙 매트릭스 패턴은 매우 견고하다. 그리고 본 발명의 감광성 수지 조성물은 안정성이 매우 우수하여 대량으로 조합해 놓은 상태에서 사용할 수 있으므로 제품의 대량생산이 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1. 광경화성 고분자, 감광제, 실란커플링제, 계면활성제 및 순수를 포함하는 감광성 수지 조성물에 있어서,

상기 광경화성 고분자를 기준으로 하여 0.1 내지 20중량%의 아민 화합물이 더 포함되는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 2. 제1항에 있어서, 상기 아민 화합물이 메틸아민, 에틸아민, 이소부틸아민 및 사이클로헥실아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 일차아민 화합물인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 3. 제1항에 있어서, 상기 아민화합물이 디메틸아민, 디에틸아민 및 에틸메틸아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 이차아민 화합물인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 4. 제1항에 있어서, 상기 아민 화합물이 트리에틸아민 및 에틸메틸프로필아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 삼차아민 화합물인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 5. 제1항에 있어서, 상기 광경화성 고분자가 폴리(아크릴아미드-코-디아세톤아크릴아미드) 및 폴리비닐피롤리딘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 6. 제1항에 있어서, 상기 감광제가 4,4'-디아지도-2,2'-스틸벤설포네이트 소듐염, 4,4'-디아조-2,2'-디벤잘아세톤 디설포네이트 디소듐염, 2,5-비스(4-아지도-2-설포벤질리덴)사이클로펜타는 디소듐염 및 4,4'-디아지도-2,2'-디신나밀리덴아세톤 술폰산염으로 이루어진 군으로부터 선택된 비스아지드화제 감광제인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 7. 제6항에 있어서, 상기 감광제의 함량이 상기 광경화성 고분자를 기준으로 하여 3 내지 15중량% 인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 8. 제1항에 있어서, 상기 계면활성제가 폴리옥시에틸라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페놀 에테르 및 폴리옥시에틸렌 솔비탄 지방산 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 9. 광경화성 고분자, 상기 광경화성 고분자를 기준으로 하여 3 내지 15중량%의 감광제, 0.1 내지 20중량%의 아민 화합물, 2 내지 10중량%의 계면활성제, 1 내지 10중량%의 실란커플링제 및 그 나머지 함량의 순수를 포함하는 감광성 수지 조성물을 기판의 상부에 도포 및 건조하는 단계;

상기 결과물의 소정 부위를 노광한 다음, 현상하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴의 형성방법.

청구항 10. 제9항에 있어서, 상기 아민 화합물이 메틸아민, 에틸아민, 이소부틸아민 및 사이클로헥실아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 일차아민 화합물인 것을 특징으로 하는 패턴의 형성방법.

청구항 11. 제9항에 있어서, 상기 아민화합물이 디메틸아민, 디에틸아민 및 에틸메틸아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 이차아민 화합물인 것을 특징으로 하는 패턴의 형성방법.

청구항 12. 제9항에 있어서, 상기 아민 화합물이 트리에틸아민 및 에틸메틸프로필아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 삼차아민화합물인 것을 특징으로 하는 패턴의 형성방법.

청구항 13. 제9항에 있어서, 상기 광경화성 고분자가 폴리(아크릴아미드-코-디아세톤아크릴아미드) 및 폴리비닐피롤리딘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 패턴의 형성방법.

청구항 14. 제9항에 있어서, 상기 감광제가 4,4'-디아지도-2,2'-스틸벤설포네이트 소듐염, 4,4'-디아조-2,2'-디벤잘아세톤 디설포네이트 디소듐염, 2,5-비스(4-아지도-2-설포벤질리덴)사이클로펜타는 디소듐염 및 4,4'-디아지도-2,2'-디신나밀리덴아세톤 술폰산염으로 이루어진 군으로부터 선택된 비스아지드화제 감광제인 것을 특징으로 하는 패턴의 형성방법.

청구항 15. 제9항에 있어서, 상기 계면활성제가 폴리옥시에틸라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페놀 에테르 및 폴리옥시에틸렌 솔비탄 지방산 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 패턴의 형성방법.